

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117174

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

| | | | | |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 13/62 | | 8619-4H | | |
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 Z | 7003-4G | | |
| C 0 7 C 5/03 | | | | |
| 5/10 | | | | |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 9 頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-350479 | (71)出願人 | 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)12月11日 | (72)発明者 | 重松 一吉 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平3-252812 | (72)発明者 | 阿部 和明 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産株 式会社内 |
| (32)優先日 | 平3(1991)9月5日 | (74)代理人 | 弁理士 穂高 哲夫 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54)【発明の名称】 水素化フラーレン及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 炭素骨格がフラーレン様の閉殻構造をなし、かつ、水素化度 (H/C 比) が比較的大きい球状分子構造を有し、フラーレンに比べて有機溶剤への溶解性や親和性に著しく優れた新規な物質である C₆₀ 系及び C₇₀ 系の水素化フラーレンを提供する。

【構成】 閉殻構造を有し、一般式 C₆₀H_n 又は一般式 C₇₀H_m (但し、式中の n は、38~60 の偶数を示し、m は、30~70 の偶数を示す。) で表される水素化フラーレン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 閉殻構造を有し、一般式 $C_{60}H_n$ (但し、式中の n は、38～60の偶数を示す。) で表される水素化フラーレン。

【請求項2】 閉殻構造を有し、一般式 $C_{70}H_m$ (但し、式中の m は、30～70の偶数を示す。) で表される水素化フラーレン。

【請求項3】 閉殻構造を有する C_{60} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させることを特徴とする請求項1記載の水素化フラーレンの製造法。

【請求項4】 閉殻構造を有する C_{70} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させることを特徴とする請求項2記載の水素化フラーレンの製造法。

【請求項5】 閉殻構造を有する C_{60} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させ水添するとともにルイス酸化合物と接触処理することを特徴とする請求項1記載の水素化フラーレンの製造法。

【請求項6】 閉殻構造を有する C_{70} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させ水添するとともにルイス酸化合物と接触処理することを特徴とする請求項2記載の水素化フラーレンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素化フラーレン及びその製造法に関し、より詳しく言うと、炭素数60及び70の球状のカーボンクラスター分子として知られるフラーレン C_{60} 及びフラーレン C_{70} の水素添加物にあたるものの、閉殻構造(球状のカーボンクラスター構造)を有し、かつ特定のH/C比を有する新規な物質である C_{60} 系及び C_{70} 系の水素化フラーレンと、それらの好適な製造法に関する。なお、本発明の C_{60} 系及び C_{70} 系水素化フラーレンは、特殊な閉殻構造(球状のカーボンクラスター骨格)を有し、かつ水素化度(H/C比)が高い球状の分子構造を有しているため、種々の特徴的な物性を有しており、その物性等に基づく種々の用途への利用が期待でき、例えば固体潤滑剤、潤滑油添加剤等の潤滑部材などとして好適に利用することができる。

【0002】

【従来の技術】 最近、球状分子構造を有する新しい物質として、炭素数60、70、84等の閉殻構造を有するカーボンクラスターがグラファイト状炭素(すす)から抽出されたり、あるいは合成され、その性質が研究されている[例えば、NATURE, Vol. 347, 354-358 (1990)等参照]。この特殊な構造を有するカーボンクラスターは、フラーレンとも称され、その分子骨格を構成する炭素数によって、フラーレン C_{60} 、同 C_{70} 、同 C_{84} などと呼ばれている。これらのフラーレン類は、新しい炭素材料であり、また特殊な分子構造を有することからも特異な物性を示すことが期待されるので、その性質及び用途開発についての研究は極め

て重要と思われる。

【0003】 例えば、フラーレン類は球状分子であることなどから、分子のレベルからも潤滑性に優れていることが期待されている。したがって、フラーレン類の用途として、例えば、固体潤滑剤、潤滑油添加剤等の潤滑部材としての利用が考えられる。

【0004】 ところで、固体潤滑剤は、潤滑油が使用し難いような高温、極低温、高圧の場所、あるいは潤滑油の臭気を吸収することを好まない食品加工機器などにも好適に使用される。従来、固体潤滑剤として用いられる物質として、二硫化モリブデン、黒鉛、フッ化黒鉛、雲母等の無機化合物系のもとテフロン粉末等のフッ素樹脂系化合物などの有機化合物系のもとなどがある。しかしながら、使用条件、作業環境、価格等の点で、従来の固体潤滑剤では満足できないこともある。例えば、黒鉛等の従来の多くの無機化合物系固体潤滑剤は、使用条件によっては潤滑特性が不十分となったり、作業環境への影響から敬遠されることがあり、また、フッ素樹脂系のもとは比較的クリーンで潤滑性に優れているものの極めて高価であるなどの問題点がある。

【0005】 一方、潤滑油等の潤滑基材油の潤滑性を向上させるために、それらに適当な潤滑油添加剤を添加し、分散又は溶解させることも広く行われている。例えば、上記の黒鉛等の無機化合物系固体潤滑剤も分散型の潤滑油添加剤として常用されている。しかしながら、こうした従来の固体潤滑剤等の分散型で用いられる固体潤滑油添加剤の多くは、潤滑油、グリース等に添加した場合、分散安定性が不十分であるなどの欠点があることがしばしば問題となっている。また、溶解型の潤滑油添加剤についても、潤滑性の改善効果に優れているだけでなく、使用条件に適合した種々の特性(例えば、分子量、安定性等)を含めた潤滑剤としての総合的な性能を満足させることも要求されるので、場合によっては従来の潤滑油添加剤では不十分となることがある。すなわち、いずれの潤滑部材においても、近年、その性能に対する要求はますます厳しくなっており、それゆえ、潤滑部材の設計をより緻密に、例えば、分子レベルで行うなどの必要性が生じてきている。

【0006】 このような情勢のもとで、フラーレン類が、新規な固体潤滑剤、潤滑油添加剤等の潤滑部材の有力な候補として注目されている。フラーレン類は、前記したように適当な炭素数のカーボンクラスター骨格を有する球状分子であることなどから、優れた潤滑性能を発揮することが期待できるからである。

【0007】 しかしながら、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレンは、実質的に炭素分子であるので、例えばベンゼン、トルエン等の特定の芳香族化合物など極めて限られた溶媒に、それもわずかに溶解するのみであり、したがって、その利用分野が著しく限定されるという欠点を有している。実際、フラーレンを潤滑油添加剤として利用すべ

く、潤滑油やグリース等の液状のオイルやバインダーに添加したところ、溶解性が著しく低く、また、親和性も不十分であり分散安定性が悪いことが判明した。すなわち、フラーレンは、有機溶剤への溶解性や親和性が著しく低いので、その用途に制限があり、潤滑部材としての用途を意図した場合にも、固体潤滑剤としての利用は十分に期待できるものの、潤滑油添加剤としての利用にはそのままでは不相当であるという欠点を有している。

【0008】そこで、本発明者らは、フラーレンを水素化し、水素化フラーレンとしたならば多くの溶媒に対する溶解性や親和性が著しく向上でき、潤滑油添加剤等としての利用はもとより、より広範囲の用途分野への利用が可能となるものと考えた。

【0009】ところで、従来のフラーレンの水素化技術としては、 C_{60} のフラーレンを液体アンモニア中で、還元剤（金属リチウム+tert-ブチルアルコール）で処理し、 $C_{60}H_{36}$ を得る方法が知られている〔J. Phys. Chem., 94, 8634~8636 (1990)〕。しかしながら、この従来法は、特殊な還元水素化反応であり、工業的に実施するにはコスト等の点で問題があり、その上、生成物の水素化フラーレンも $C_{60}H_{36}$ の構造のものにのみ限られるという欠点がある。

【0010】すなわち、従来、水素化フラーレンとしては、 $C_{60}H_{36}$ の構造のものしか得られておらず、したがって、例えば、より水素化度の高い C_{60} 系水素化フラーレンや C_{70} 系の水素化フラーレンは知られていなかった。また、これらの水素化度（H/C比）が大きい新規な水素化フラーレンを、効率よくしかも安価に製造するための方法の開発も、工業上極めて重要であり、その開発も強く望まれるところである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、炭素骨格がフラーレン様の閉殻構造をなし、かつ、水素化度（H/C比）が比較的大きい球状分子構造を有する水素化フラーレンであって、フラーレンに比べて有機溶剤への溶解性や親和性に著しく優れ、極めて多様な有機溶剤（例えば、芳香族系炭化水素のみならずシクロアルカン等のパラフィン系炭化水素など）への溶解あるいは安定な分散化が可能であるなどの利点を有し、したがって、例えば固体潤滑剤、潤滑油添加剤等の種々の形式の潤滑部材としての利用をはじめとする広範囲の用途分野へ利用が期待できるところの新規な物質である C_{60} 系及び C_{70} 系の水素化フラーレンを提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、上記本発明の C_{60} 系及び C_{70} 系の水素化フラーレンを安価に効率よく得るための方法、すなわち、工業的にも著しく有用な方法である、水素化フラーレンの製造法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記した

ようにフラーレンを十分に水素化したならば、有機溶媒への溶解性等の特性が改善でき、しかも潤滑性等の球状分子特有の特異な物性を示す物質が得られると考え、従来から公知の C_{60} 系水素化フラーレンである $C_{60}H_{36}$ よりもさらに水素化度（H/C比）が大きい C_{60} 系水素化フラーレンを得るべく鋭意研究を行った。その結果、例えば、 C_{60} 系フラーレン若しくはこれを含む混合原料を、水添触媒を用いて水素ガスによって接触水素化することによって、従来の水素化フラーレン（ $C_{60}H_{36}$ ）よりも水素化度が高い種々のH/C比の C_{60} 系水素化フラーレンを得ることに成功した。また、従来知られていない C_{70} 系の水素化フラーレンについても同様に検討したところ、 C_{70} 系フラーレンを原料とする上記同様の接触水素化法等によって水素化度が大きい各種のH/C比の C_{70} 水素化フラーレンを得ることに成功した。なお、これらの新規な C_{60} 系及び C_{70} 系水素化フラーレンの製造法について種々研究を重ねた結果、上記の水添触媒存在下で水素ガスを C_{60} 系及び C_{70} フラーレンに反応させる接触水素化法が、目的とする C_{60} 系及び C_{70} 系水素化フラーレンを安価にかつ効率よく得ることができる工業上著しく有用な方法であるという結論に到達した。

【0014】本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、閉殻構造を有し、一般式 $C_{60}H_n$ （但し、式中のnは、38~60の偶数を示す。）で表される水素化フラーレンを提供するものである。

【0015】本発明は、また、閉殻構造を有し、一般式 $C_{70}H_m$ （但し、式中のmは、30~70の偶数を示す。）で表される水素化フラーレンを提供するものである。

【0016】さらに、本発明は、上記本発明の C_{60} 系水素化フラーレンの製造法として、閉殻構造を有する C_{60} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させることを特徴とする方法を提供し、また、上記本発明の C_{70} 系水素化フラーレンの製造法として、閉殻構造を有する C_{70} のフラーレンに、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させることを特徴とする方法を併せて提供するものである。この方法による場合、 $C_{60}H_{38} \sim C_{60}H_{44}$ 又は $C_{70}H_{30} \sim C_{70}H_{46}$ が得られる。

【0017】また、本発明は、上記方法において水添触媒を用いて水添するとともにルイス酸化合物と接触処理することによって、より水素化度が高い種々の水素化フラーレンを得る方法を提供するものである。この方法による場合、 $C_{60}H_{38} \sim C_{60}H_{60}$ 又は $C_{70}H_{30} \sim C_{70}H_{70}$ が得られる。

【0018】本発明の C_{60} 系水素化フラーレン（すなわち、炭素数60の水素化フラーレン）は、閉殻構造を有し、一般式が $C_{60}H_n$ （但し、nは38~60の偶数である。）で表される水素化フラーレンである。一方、本発明の C_{70} 系水素化フラーレン（すなわち、炭素数70

の水素化フラレン)は、閉殻構造を有し、一般式が $C_{70}H_m$ (但し、 m は30~70の偶数である。)で表される水素化フラレンである。ここで、前記 C_{60} 系及び C_{70} 系の水素化フラレンにおいて、閉殻構造を有するとは、それらそれぞれの分子における炭素骨格が、所定の炭素数のカーボンクラスター構造(すなわち、 C_{60} フラレン又は C_{70} フラレン特有の閉殻構造あるいはそれらを基本とする類似の閉殻構造)を有していることを意味している。したがって、本発明の C_{60} 系及び C_{70} 系の水素化フラレンは、それぞれ、 C_{60} フラレン及び C_{70} フラレンの水素化物に相当するものであり、球状分子構造を有している。

【0019】本発明の C_{60} 系水素化フラレンの具体例としては、 $C_{60}H_{38}$ 、 $C_{60}H_{40}$ 、 $C_{60}H_{42}$ 、 $C_{60}H_{44}$ 、 $C_{60}H_{46}$ 、 $C_{60}H_{48}$ 、 $C_{60}H_{50}$ 、 $C_{60}H_{52}$ 、 $C_{60}H_{54}$ 、 $C_{60}H_{56}$ 、 $C_{60}H_{58}$ 及び $C_{60}H_{60}$ 並びにこれらのうちの1種又は2種以上を任意の割合で含有する混合物を挙げることができる。一方、本発明の C_{70} 系水素化フラレンの具体例としては、 $C_{70}H_{30}$ 、 $C_{70}H_{32}$ 、 $C_{70}H_{34}$ 、 $C_{70}H_{36}$ 、 $C_{70}H_{38}$ 、 $C_{70}H_{40}$ 、 $C_{70}H_{42}$ 、 $C_{70}H_{44}$ 、 $C_{70}H_{46}$ 、 $C_{70}H_{48}$ 、 $C_{70}H_{50}$ 、 $C_{70}H_{52}$ 、 $C_{70}H_{54}$ 、 $C_{70}H_{56}$ 、 $C_{70}H_{58}$ 、 $C_{70}H_{60}$ 、 $C_{70}H_{62}$ 、 $C_{70}H_{64}$ 、 $C_{70}H_{66}$ 、 $C_{70}H_{68}$ 及び $C_{70}H_{70}$ 並びにこれらのうちの1種又は2種以上を任意の割合で含有する混合物を挙げることができる。もちろん、前記 C_{60} 系水素化フラレンと C_{70} 系水素化フラレンの混合物など、少なくとも1種の C_{60} 系水素化フラレンと少なくとも1種の C_{70} 系水素化フラレンを同時に含有する任意の組成の混合物も本発明の水素化フラレン若しくはその使用態様と見なされる。

【0020】本発明の水素化フラレンは、分子構造上、 C_{60} 又は C_{70} フラレン分子に特有の、あるいは、これに類似の閉殻構造を有する炭素骨格(すなわち球状のカーボンクラスター構造)を有すること、該炭素骨格に前記所定の数の水素原子が結合した形の球状分子であるなどの特徴を有しているので、こうしたフラレン類特有のカーボンクラスター構造及び球状分子構造等に基づく種々の独特の性質や物性が期待でき、例えば、優れた潤滑性能(特に、分子レベルでの潤滑性能)を示すことが期待できる。また、本発明の水素化フラレンは、前記したように水素化度(H/C 比)が大きいので、対応するフラレンに比べて、有機溶媒への溶解性又は親和性に著しく優れている。実際、 C_{60} 及び C_{70} フラレンは、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族溶媒に対して、ごくわずかに溶解するのみで殆どの溶媒に溶解しないのに対して、本発明の水素化フラレンは、それらの芳香族炭化水素溶媒はもとより、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の各種のシクロアルカン類やアルキルシクロアルカン類、ヘキサン等の各種のアルカン類などの多様な炭化水素溶

媒などにも十分に高い溶解性を示す。

【0021】このように各種の有機溶媒等に十分に高い溶解性を示すことから、本発明の水素化フラレンは、物理的にも、化学的にも、より広範囲の用途への利用が期待できる。例えば、従来のフラレンは、閉殻構造を有する球状のカーボンクラスター分子であることから固体潤滑剤としての利用が期待されているものの、前記したように有機溶媒への溶解性が著しく低く、また、分散安定性が不十分であるという欠点を有しているので、潤滑油等に添加して用いる方式のいわゆる潤滑油添加剤としての使用には不適当であるのに対して、本発明の水素化フラレンは、例えば潤滑油やグリース等にも高い溶解性若しくは分散安定性を示すので、溶解型及び/又は分散型の潤滑油添加剤等としての用途にも好適に使用することができるなどの利点も有している。

【0022】なお、本発明の各種の水素化フラレンは、1種単独で使用することもできるし、2種以上を任意の割合で含有する混合物として使用することもできるし、さらには、1種又は2種以上の成分を他の成分との混合物として使用することもできる。

【0023】本発明の水素化フラレンは、その一般的な製造法としては特に制限はなく、各種の方法によって製造可能であるが、通常、以下の方法によって好適に製造することができる。

【0024】すなわち、本発明の C_{60} 系水素化フラレンは、フラレン C_{60} (すなわち、閉殻構造を有する C_{60} のフラレン)に、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させるという本発明の方法(以下、方法Iと呼ぶことがある。)によって好適に得ることができ、一方、本発明の C_{70} 系水素化フラレンは、フラレン C_{70} (すなわち、閉殻構造を有する C_{70} のフラレン)に、水添触媒の存在下に水素ガスを反応させるという本発明の方法(以下、方法IIと呼ぶことがある。)によって好適に得ることができる。上記方法において、水添触媒を用いて水添するとともにルイス酸化合物と接触処理することにより更に好適に目的物を得ることができる。

【0025】本発明の水素化フラレンの製造方法においては原料として、前記方法Iでは少なくともフラレン C_{60} を、一方、前記方法IIでは少なくともフラレン C_{70} を使用する。もちろん、フラレン C_{60} とフラレン C_{70} の混合物を使用してもよく、この場合には、方法IとIIを同時に達成することもできる。ここで、前記水添反応に供するフラレン C_{60} 及びフラレン C_{70} は、それぞれ、純粋なものはもとより各種の純度のものとして、あるいは、フラレン C_{60} とフラレン C_{70} の任意の割合の混合物として、さらには、少なくとも、フラレン C_{60} 及び/又はフラレン C_{70} を含有する混合物としても使用可能である。

【0026】前記水添触媒としては、特に制限はなく、公知の、炭化水素等の水素化触媒として使用若しくは提

案されているものなど各種の水添用触媒が使用可能である。そのような水添用触媒としては、例えば、Cr、Fe、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、W、Re、Os、Ir、Pt等の遷移金属をはじめとする各種の金属からなる種々の形態の触媒があり、それらのうちの代表的なものを例示すると、例えば、Ptコロイド、ラネーニッケル、ラネールテニウム、ラネーコバルト等で代表される金属コロイド等の金属系触媒、白金黒、パラジウムブラック、ルテニウムブラック、ロジウムブラック、レニウムブラック、酸化クロム、酸化モリブデン等で代表される金属酸化物系触媒、硫化モリブデン、硫化レニウム等で代表される金属硫化物系触媒、各種の金属錯体系触媒などの金属化合物系触媒、さらには、これらの金属又は金属化合物を各種の担体に担持してなる各種の担持型触媒（例えば、担持Pd/カーボン、Ru/カーボン、ニッケル/珪藻土、Pd/シリカなどの様々なものを挙げることができる。これらの中でも、特に好適に使用することができるものとして、例えば、Pd/カーボン、Ru/カーボンなどを挙げることができる。なお、これらの水添触媒は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合したり複合化するなどして併用することもできる。

【0027】水添触媒の量は水添の各種条件により異なるが、通常フラレーン類1重量部に対して0.01~100重量部程度使用され、好ましくは0.1~10重量部使用される。

【0028】前記ルイス酸化合物としては、各種のゼオライト、アルミナ、トリハロゲン化アルミニウム化合物、四塩化スズ、塩化ビ素、塩化アンチモン、塩化ビスマス、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、塩化カドミウム、フッ化カドミウム、塩化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム等を挙げることができる。これらルイス酸化合物は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用することもできる。

【0029】ルイス酸化合物の量は各種反応条件により異なるが、通常フラレーン類1重量部に対して0.01~100重量部程度使用され、好ましくは0.1~10重量部使用される。

【0030】前記水添反応に使用する水素ガスとしては、純粋なものもとより、種々の工業用のものなど種々の純度若しくはグレードのものが使用可能であり、水素ガス含有ガスとしても使用することができる。

【0031】本発明の方法においては、フラレーンC₆₀及び/又はフラレーンC₇₀、あるいはこれを含有する原料を、前記水添触媒の存在下で、水素ガスと接触せしめ、目的とする前記C₆₀系水素化フラレーン、前記C₇₀系水素化フラレーン若しくはそれらの混合物を製造する。

【0032】前記水添反応は、通常、室温~300℃、好ましくは、30~280℃の範囲の温度で好適に行う

ことができる。反応時間は、温度、水素ガス圧等の他の条件によって異なるので、一律に定めることができないが、通常は、10分間~100時間程度で十分である。また、前記水添反応における水素ガスの圧力としては特に制限はないが、この水添反応は、通常、水素ガス分圧が大気圧以上の条件で実施するのが適当である。水素ガス圧が、大気圧未満では、反応速度が遅く実用的でない。水素ガス圧は、フラレーンC₆₀の水添の場合には、通常、10~200kg/cm²の範囲に、一方、フラレーンC₇₀の水添の場合には、通常、20~250kg/cm²の範囲に設定するのが好ましい。もちろん、どちらの場合にも水素ガスをより高くすれば、水素化はより進むので、必要に応じて、より高い水素ガス圧での実施も可能である。ここで、フラレーンC₆₀の水添とフラレーンC₇₀の水添とでは、好適な水素ガス圧の範囲が異なるので、このことを利用して、例えば、フラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀を含有する混合原料からフラレーンC₆₀のみを選択的に水添し、C₆₀系水素化フラレーンを選択率よく得ることも可能である。また、同様に水素ガス圧を適宜制御して、対象とする原料フラレーン以外の他の成分（例えば、芳香族溶媒等）の水添を抑制して、所望のフラレーンのみを選択的に水添することも可能であり、また、後述のように、原料フラレーンを芳香族溶媒とともに水添することも可能である。

【0033】前記水添反応は、無溶媒でも可能ではあるが、反応性を向上させるなど点から、通常、適当な溶媒（若しくは分散溶媒）中で行うことが好ましく、特に、フラレーンC₆₀やフラレーンC₇₀を溶解する溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族溶媒）中で行うのが好ましい。なお、条件によっては、溶媒として用いた上記の芳香族炭化水素も水添され、それぞれ、対応するシクロアルカン類（例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン等）に転化されることがある。これらのシクロアルカン類は、目的生成物である前記水素化フラレーンを十分に溶解するが、原料のフラレーンや場合により原料中に含まれる黒鉛等の炭素類を溶解しないので、たとえ未反応のフラレーン（あるいは原料中の黒鉛等の他の不溶成分）が反応混合物（生成物）中に残存する場合にも、これらを使用した固体触媒（錯体触媒等の溶解性触媒を用いた際にはこれを分解物とした固体残渣）と共に濾過等によって分離するという極めて簡単な分離操作によって、所望の水素化フラレーンを高純度で含有するの溶液を得ることができる。この溶液からの水素化フラレーンの回収は、溶媒の留去という通常の方法によって容易に行うことができる。したがって、溶媒として前記の芳香族炭化水素（単独溶媒又は混合溶媒）を用いて反応性を向上させ、かつ、反応条件（例えば、水素ガス圧、反応温度等）を適宜制御して原料フラレーンを水添すると共に該芳香族炭

化水素を十分に水素化して対応するシクロアルカンに転化させる反応方法は、本発明の方法の好ましい態様として好適に採用することができる。

【0034】もちろん、溶媒として用いた芳香族炭化水素が実質的に水素化されない反応条件で実施することも可能である。また、目的とする水素化フラレンの生成物（反応混合物）からの分離・精製も上記の方法に限定されるものではない。例えば、原料フラレンを目的とする水素化フラレンに十分に添加するならば、必ずしも溶媒の芳香族炭化水素を十分に水素化しないでも、
10 過等によって固体触媒等の固体残渣を除去すれば高純度の水素化フラレンを含有する溶液を得ることができる。また、生成物中の芳香族溶液に未反応フラレンと目的とする水素化フラレンが溶解している場合には、この溶液から固体触媒等の固体残渣を過等によって除去したのち、該溶液から少なくとも原料フラレンを溶解する溶媒成分を十分に除去し、その後、例えば、シクロアルカン等の目的とする水素化フラレンを十分に溶解する溶媒によって該水素化フラレンを抽出分離する方法なども好適に採用することができる。

【0035】以上のようにして、本発明の水素化フラレンであるC₆₀系水素化フラレン又はC₇₀系水素化フラレンあるいはそれらの任意の割合の混合物を好適に得ることができる。こうして得られた目的とする水素化フラレンは、公知の分離・精製法等の各種の方法（例えば、上記の分離方法等の溶媒抽出法、過法、溶媒留去法等などを組み合わせた方法など）によって、反応混合物から分離回収することができる。なお、通常は、フラレンC₆₀を原料とした場合には、目的とするC₆₀H_n（n=38〜60）の水素化フラレンを高純度で含有する水素化フラレンが得られ、フラレンC₇₀を原料とした場合には、目的とするC₇₀H_m（m=30〜70）の水素化フラレンを高純度で含有する水素化フラレンが得られ、また、フラレンC₆₀とフラレンC₇₀の混合物を原料とした場合にはそれらの混合物が得られる。これらそれぞれの混合水素化フラレンの組成は、前記したように水素ガス圧等の反応条件の選定によっても容易に調整することが可能である。また、これらの混合水素化フラレンから、必要に応じて、それぞれの単独の水素化フラレンを分離することもできる。

【0036】本発明のC₆₀系及びC₇₀系水素化フラレンは、前記したように、特殊な閉殻構造（球状のカーボンクラスター骨格）を有し、かつ水素化度（H/C比）が高い球状の分子構造を有しているので、潤滑性能に優れ、しかも各種の有機溶媒に対して溶解しやすいなどの種々の特徴的な物性を有しており、こうした物性等を利用した種々の用途への利用が期待でき、単独化合物としても、あるいは、混合物としても、例えば固体潤滑剤、潤滑油添加剤等の潤滑部材などとして好適に利用することができる。

【0037】

【実施例】以下に、本発明の実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

フラレンC₆₀100mgをトルエン300mlに溶解し、5%ルテニウムカーボン（50重量%）5.16gを触媒として添加し、水素圧を70kg/cm²にセットして昇温を開始した。温度が50℃程度で水素圧が低下し始め、10kg/cm²以下になった時点で水素ガスを圧入して水素圧を70kg/cm²にもどした。この操作を繰り返して水素圧の低下がなくなるまで行った。その時の内温は180℃程度であった。その後、温度180℃、圧力80kg/cm²で2時間反応を行い、冷却して反応を終了した。反応終了後、触媒を濾過し、濾液を濃縮し質量分析スペクトルを測定すると、図1に示したように、フラレンC₆₀が水添されて得られたC₆₀H₃₈とC₆₀H₄₀のピーク及びこれらの同位体のピークが観察され、これらの混合物であることが確認された。
20 この混合物は白色の粉体として得られ、収量は52mgであった。得られた化合物の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。ここで得られた水素化フラレンの溶解性を調べたところ、シクロヘキサン100mlに対して水素化フラレン100mg相当が完全に溶解した。なお、原料のフラレンC₆₀はシクロヘキサンには全く不溶であった。

【0038】実施例2

フラレンC₇₀100mgをトルエン300mlに溶解し、5%ルテニウムカーボン（50重量%）5.16gを触媒として添加し、水素圧を80kg/cm²にセットして昇温を開始した。温度が50℃程度で水素圧が低下し始め、10kg/cm²以下になった時点で水素ガスを圧入して水素圧を80kg/cm²にもどした。この操作を繰り返して水素圧の低下がなくなるまで行った。次いで、。温度240℃、圧力120kg/cm²で2時間反応を行い、冷却して反応を終了した。反応終了後、触媒を濾過し、濾液を濃縮し質量分析スペクトルを測定すると、図3に示したように、フラレンC₇₀が水添されて得られたC₇₀H₃₀からC₇₀H₄₆までの化合物のピーク及びこれらの同位体のピークが観察され、これらの混合物であることが確認された。この混合物は白色の粉体として得られ、収量は45mgであった。

【0039】実施例3

フラレンC₆₀90mgとフラレンC₇₀10mgを含む原料混合物を実施例1と同様に操作して、最終温度240℃、圧力110kg/cm²にて反応させる以外は実施例1と同じ処理を行った。水添後の質量分析スペクトルを図4に示した。このマススペクトルからは、フラレンC₆₀が水添されて得られたC₆₀H₃₈、C₆₀H₄₀、
50 C₆₀H₄₂、C₆₀H₄₄のピーク及びこれらの同位体と、フ

11

ラーレンC₇₀が水添されて得られたC₇₀H₃₀からC₇₀H₄₆のピーク及びこれらの同位体のピークが観察され、これら化合物の混合物であることが確認された。

【0040】実施例4

原料としてフラーレンC₆₀500mgを用い、これをトルエン500mlに溶解し、これに水添触媒として5%ルテニウムカーボン5g、ルイス酸化合物としてY型ゼオライト5gを加え、更に水素ガスを導入して、圧力70kg/cm²Gに昇圧し、昇温した。反応温度が50℃になった時点で水素圧が低下し始め、10kg/cm²Gまで低下した時点で水素ガスを圧入して水素圧を70kg/cm²Gとした。この操作を繰り返して水素圧の低下がなくなるまで行った。その際の反応温度は約180℃程度であった。

【0041】溶媒をドデカンに置換した後に、反応器の温度を280℃、圧力を180kg/cm²Gに高め24時間反応を行なった後、冷却して反応を停止した。反応終了後、得られた生成物より触媒とY型ゼオライトを濾過により除き、濾液をエバポレーターにより濃縮することにより結晶が析出した。白色の粉体として得られた最終生成物の収量は100mgであった。得られた最終生成物の質量分析スペクトルを図5に、赤外線吸収スペクトルを図6に示す。これら分析結果より、得られた生成物はフラーレンC₆₀が水添されて得られた、閉殻構造を有し、C₆₀H₃₆～C₆₀H₆₀で表わされる水素化フラーレンであることが確認された。

【0042】

【発明の効果】本発明によると、炭素骨格がフラーレン様の閉殻構造をなし、かつ、水素化度(H/C比)が比較的大きい球状分子構造を有する水素化フラーレンであって、フラーレンに比べて有機溶剤への溶解性や親和性に著しく優れ、極めて多様な有機溶剤(例えば、芳香族系炭化水素のみならずシクロアルカン等のパラフィン系炭化水素など)への溶解あるいは安定な分散化が可能であるなどの利点を有し、したがって、例えば固体潤滑

12

剤、潤滑油添加剤等の種々の形式の潤滑部材としての利用をはじめとする広範囲の用途分野へ利用が期待できる。ところの新規な物質であるC₆₀系及びC₇₀系の水素化フラーレンを提供することができる。本発明によると、また、上記本発明のC₆₀系及びC₇₀系の水素化フラーレンを安価に効率よく得るための方法、すなわち、工業的にも著しく有用な方法である、水素化フラーレンの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の例である前記実施例1で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の質量分析スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。図中の挿入図は、その主要部の拡大スペクトルチャートである。

【図2】本発明の方法の例である前記実施例1で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の赤外線吸収スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。

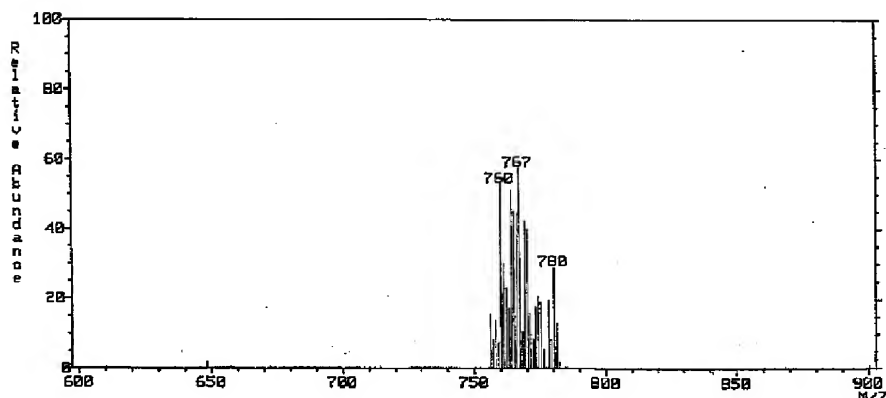
【図3】本発明の方法の例である前記実施例2で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の質量分析スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。

【図4】本発明の方法の例である前記実施例3で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の質量分析スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。図中の挿入図は、その主要部の拡大スペクトルチャートである。

【図5】本発明の方法の例である前記実施例4で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の質量分析スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。

【図6】本発明の方法の例である前記実施例4で得られた生成物すなわち本発明の水素化フラーレン(混合物の例)の赤外線吸収スペクトルの測定結果の1例を示すチャートである。

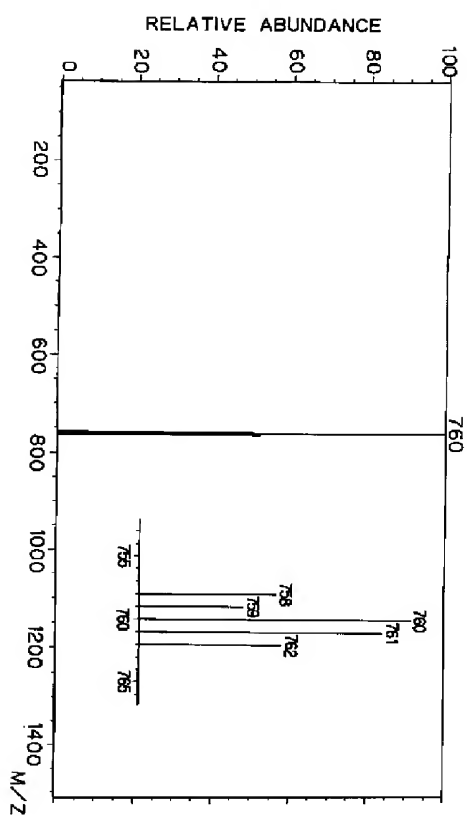
【図5】



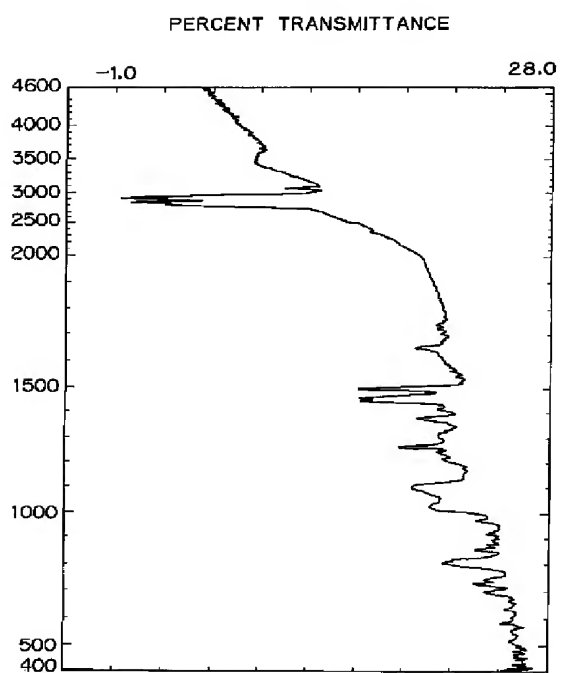
(8)

特開平5-117174

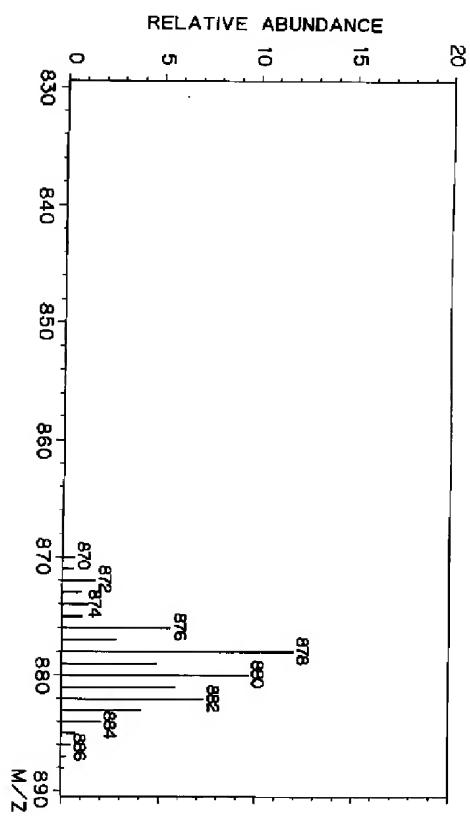
【図1】



【図2】



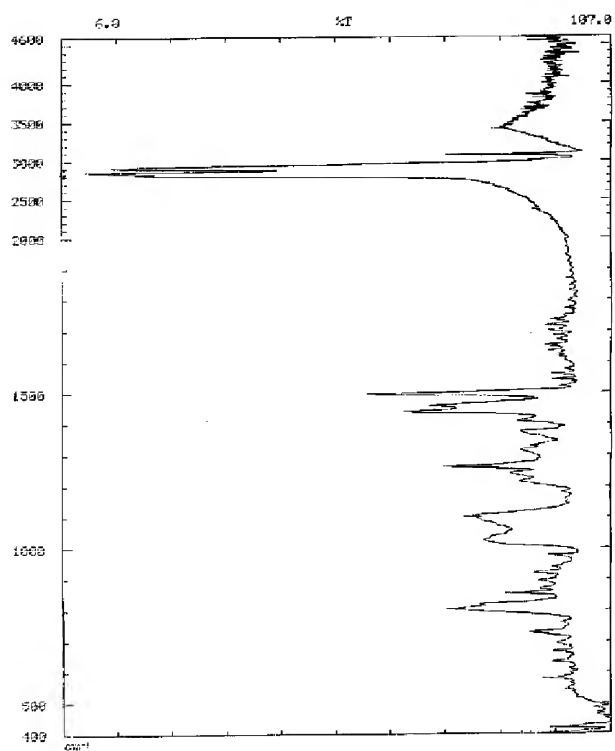
【図3】



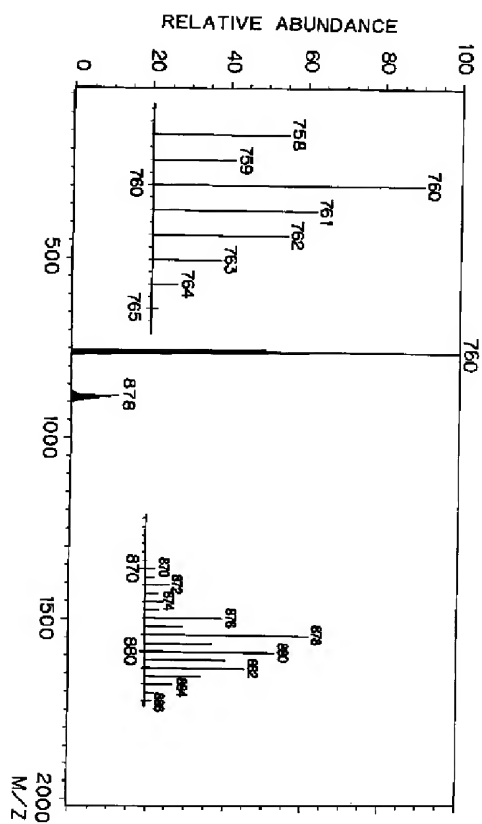
(9)

特開平5-117174

【図6】



【図4】



DERWENT-ACC-NO: 1993-191447
DERWENT-WEEK: 200126
COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New hydrogenated fullerene having husk closure structure is prepd. by catalytic hydrogenation of fullerene opt. in presence of Lewis acid cpd., useful as lubricant

INVENTOR: ABE K ; SHIGEMATSU K

PATENT-ASSIGNEE:

| ASSIGNEE | CODE |
|-----------------------|------|
| IDEMITSU KOSAN CO LTD | IDEK |

PRIORITY-DATA: 1991JP-252812 (September 5, 1991)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|--|----------------|----------|
| <u>JP</u> <u>05117174</u> <u>A</u> | May 14, 1993 | JA |
| <u>JP</u> <u>3161789</u> <u>B2</u> | April 25, 2001 | JA |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|-------------------|---------------|---------------|
| JP 05117174A | December 11, 1991 | 1991JP-350479 | |
| JP 3161789B2 | December 11, 1991 | 1991JP-350479 | Previous Publ |

INT-CL - CURRENT:

| TYPE | IPC | DATE |
|------|--------------------|----------|
| CIPS | <u>C01 B 31/02</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C07 B 61/00</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C07 C 13/62</u> | 20060101 |
| CIPP | <u>C07 C 5/03</u> | 20060101 |
| CIPS | <u>C07 C 5/10</u> | 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05117174 A
BASIC-ABSTRACT:

Hydrogenated fullerene of formulae (I): C₆₀H_n (n = 38-60) and (II): C₇₀H_m (m = 30-70) shows husk closure structure. (I) or (II) is prepd. by reaction of the corresp. fullerene (C₆₀ or C₇₀) with H₂ in the presence of hydrogenation

catalyst opt. with Lewis acid cpd.

More specifically, hydrogenation catalyst is used at the ratio of 0.01-100 pts.wt. (pref. 0.1-10 pts.wt.) to fullerene (1 pt.wt.). Lewis acid cpd. is used at the ratio of 0.01-100 pts.wt. (pref. 0.1-10 pts.wt.) to fullerene (1 pt.wt.). Hydrogenation is pref. carried out at room temp. to 300 deg.C, pref. 30-280 deg.C for 10 mins. to 100 hrs.

USE/ADVANTAGE - (I) and (II) can be used in various area due to their spherical carbon cluster structure and specific hydrogenation ratio (H/C). An example is their use as lubricating parts (e.g., solid lubricant, additional agent for lubricant, etc.). Also (I) and (II) show increased solubility and affinity to various organic solvents other than fullerene. Method is useful in industry because (I) and (II) can be efficiently mfd. cheaply. In an example, fullerene C60 (100mg) in toluene (300ml) was reacted with H2 at 50-180 deg.C in the presence of 5% Ru/carbon (50 wt.%) (5.16g). (The pressure of H2 was 70 kg/cm2) until fixed hydrogenation pressure. The mixt. was then reacted at 180 deg.C and at 80 kg/cm2 for 2 hrs. After working up, crude (a mixt. of C60H38, C60H40 and others) (52mg) was obtd. Hydrogenated fullerene (100mg) which was obtd. by this method, dissolved in cyclohexane (100ml)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05117174 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: NEW HYDROGENATION HUSK CLOSURE STRUCTURE PREPARATION CATALYST
OPTION PRESENCE LEWIS ACID COMPOUND USEFUL LUBRICATE

DERWENT-CLASS: E36 H07

CPI-CODES: E05-R; E31-N03; H07-D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code
C106 C810 M710 Q416
Markush Compounds
9324C3901

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: 1993-085080